

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82106043.1

(51) Int. Cl.³: C 08 F 8/00
 D 21 C 9/18, C 08 F 226/02

(22) Anmeldetag: 07.07.82

(30) Priorität: 18.07.81 DE 3128478
 15.04.82 DE 3213873

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 09.02.83 Patentblatt 83/6

(64) Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
 Carl-Bosch-Strasse 38
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Brunnmueller, Fritz, Dr.
 Alsenzstrasse 7
 D-6703 Limburgerhof(DE)

(72) Erfinder: Schneider, Rolf, Dr.
 Feldbergstrasse 21
 D-6800 Mannheim(DE)

(72) Erfinder: Kroener, Michael, Dr.
 Eislebener Weg 8
 D-6800 Mannheim(DE)

(72) Erfinder: Mueller, Hans, Dr.
 Mohnstrasse 54
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

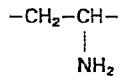
(72) Erfinder: Linhart, Friedrich, Dr.
 Richard-Kuhn-Strasse 37
 D-6900 Heidelberg(DE)

(72) Erfinder: Burkert, Hans, Dr.
 Sudermannstrasse 6
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Beyer, Karl-Heinz, Dr.
 Knietschstrasse 6
 D-6710 Frankenthal(DE)

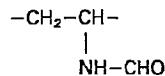
(54) Lineare, basische Polymerivate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

(57) Lineare, basische Polymerivate, die als charakteristische Bestandteile 90 bis 10 Mol% Einheiten der Formel



den so erhaltenen Polymerisaten bei Temperaturen von 20 bis 200°C in Gegenwart von Säuren oder Basen. Die Reaktionsprodukte werden als Retentionsmittel, Entwässerungshilfsmittel und Flockungsmittel bei der Herstellung von Papier und als Flockungsmittel für Schlämme verwendet.

und 10 bis 90 Mol% Einheiten der Formel



einpolymerisiert enthalten, durch Polymerisieren der Verbindung der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{CHO}$ (N-Vinylformamid) in Gegenwart von radikalischen Polymerisationsinitiatoren zu Polyvinylformamiden und Abspaltung der Formylgruppe aus

EP 0 071 050 A1

Lineare, basische Polymerivate, Verfahren zu deren
Herstellung und deren Verwendung

5 Aus der DE-OS 17 20 737 ist ein Verfahren zur Herstellung
basischer Polymerivate bekannt, bei dem man Poly-N-vinyl-
-N-methylcarbonsäureamide bei erhöhter Temperatur einer
sauren Hydrolyse unterwirft. Man erhält basische Polymeri-
vate mit sekundären Aminogruppen. Die Hydrolyse der Formyl-
verbindungen verläuft zwar bei 100 bis 110°C ausreichend
10 schnell, jedoch erhält man (gemäß Beispiel 2) mit stöchio-
metrischen Salzsäuremengen bei ca. 100°C nur einen Hydro-
lysegrad von 62 Mol%. Für einen Hydrolysegrad von 93 Mol%
sind 2,6 Mol Salzsäure pro Mol Formylgruppenäquivalent bei
108 bis 109°C erforderlich (Beispiel 1). Dadurch werden
15 die Polymerivate teilweise in unerwünschtem Maße ver-
ändert.

20 Aus der DE-OS 16 92 854 ist bekannt, dem Papierstoff zur
Verbesserung der Entwässerungsgeschwindigkeit bei der
Papierherstellung Polymerivate von N-Vinyl-N-methylcarbon-
säureamiden als Entwässerungshilfsmittel zuzusetzen. Die
Wirksamkeit dieser Entwässerungshilfsmittel ist jedoch noch
verbesserungsbedürftig.

25 Aus der US-PS 4 217 214 ist bekannt, Polyvinylaminhydro-
chlorid eines Molekulargewichts von mehr als 3×10^5 als
Flockungsmittel für in Wasser suspendierte Teilchen sowie
zur Behandlung von Abwässern und Schlämmen zu verwenden.
Polyvinylaminhydrochlorid wird gemäß den Angaben in der
30 Patentschrift durch Umsetzung von Acetaldehyd und Acetamid
zu Ethylen-bis-Acetamid, das thermisch in N-Vinylacet-
amid und Acetamid gespalten wird, Polymerisieren des
N-Vinylacetamids und Hydrolysieren des Poly-N-Vinylacet-
amid hergestellt. Polyvinylaminhydrochlorid ist zwar ein
35 Ks/P

gutes Flockungsmittel, jedoch erscheint die Wirksamkeit dieses Produkts bei der Behandlung von Schlämmen noch verbessерungsbedürftig.

5 Aufgabe der Erfindung ist es, lineare, basische Polymerisate, die als charakteristischen Bestandteil Einheiten der Formel



einpolymerisiert enthalten, zur Verfügung zu stellen, die bei der Anwendung als Retentionsmittel, Entwässerungshilfsmittel und Flockungsmittel bei der Papierherstellung 15 bzw. beim Flocken von Schlämmen gegenüber bekannten basischen Polymerisaten verbesserte Wirkungen ergeben.

20 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit linearen, basischen Polymerisaten, die gekennzeichnet sind durch einen Gehalt an

90 bis 10 Mol% Einheiten der Formel

25
$$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \quad | \\ \quad \text{NH}_2 \end{array}$$
 und

10 bis 90 Mol% Einheiten der Formel

30
$$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \quad | \\ \quad \text{NH-CHO} \end{array}$$

35 und einen K-Wert nach Fikentscher von 10 bis 200 (gemessen in 0,5%iger wässriger Kochsalzlösung bei 25°C).

Die Herstellung der Verbindung der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{CHO}$ (N-Vinylformamid) wurde erstmals in der DE-AS 12 24 304 beschrieben. Die Homopolymerisation von N-Vinylformamid ist bisher nicht bekannt. Es wurde gefunden, daß N-Vinyl-

5 formamid unter Verwendung radikalischer Polymerisationsinitiatoren, z.B. Peroxiden, Hydroperoxiden, Redoxkatalysatoren oder von in Radikale zerfallenden Azoverbindungen polymerisiert werden kann. Vorzugsweise werden für die Polymerisation diejenigen Azoverbindungen eingesetzt, die

10 hierfür in der DE-OS 14 95 692 angegeben sind. Die Polymerisation wird in einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel in dem Temperaturbereich von 30 bis 140°C durchgeführt. In Abhängigkeit von den Polymerisationsbedingungen erhält man Polymerivate eines unterschiedlichen Molekulargewichts,

15 das im folgenden mit Hilfe der K-Werte nach Fikentscher charakterisiert wird. Der K-Wert kann in einem weiten Bereich schwanken, z.B. zwischen 10 und 200 liegen. Polymerivate mit einem hohen K-Wert, z.B. von oberhalb 80, werden vorzugsweise durch Polymerisieren des N-Vinyl-

20 formamids in Wasser hergestellt. Polymerivate eines niedrigeren K-Wertes, z.B. unterhalb von 80, erhält man, wenn man die Polymerisation in Gegenwart von bekannten Polymerisationsreglern oder in einem Lösungsmittel durchführt, das die Polymerisation regelt, z.B. Alkohole, wie

25 Methanol, Ethanol, n- und Isopropanol, sowie Aceton und Methylethyleketon. Andere Polymerisationsregler sind beispielsweise Hydroxylammoniumsalze, chlorierte Kohlenwasserstoffe und Thioverbindungen, wie Dodecylmercaptan. Polymerivate eines niedrigeren K-Wertes können z.B. durch

30 Polymerisieren des N-Vinylformamids in Isopropanol unter Verwendung von darin löslichen Polymerisationsinitiatoren auf Basis von Azoverbindungen erhalten werden. Eine besonders geeignete Azoverbindung für die Polymerisation in Isopropanol ist beispielsweise 2,2'-Azo-bis-(isobutyronitril). Für die Herstellung hochmolekularer Polymerivate

35

des N-Vinylformamids verwendet man wasserlösliche Azoverbindungen, z.B. 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-hydrochlorid und 4,4'-Azo-bis-(4'-cyan-pentansäure), wobei man die Reaktion in wässriger Lösung durchführt. Außer einer Lösungspolymerisation in Wasser, einem in Wasser löslichen Lösungsmittel, Mischungen aus Wasser und einem in Wasser löslichen Lösungsmittel kann die Polymerisation auch in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel nach Art einer Wasser-in-Öl-Emulsionspolymerisation erfolgen. Auch die umgekehrte Suspensionspolymerisation zur Herstellung feinteiliger Polymerisate ist möglich. Der pH-Wert bei der Polymerisation - sofern in einem wässrigen Medium gearbeitet wird - liegt in dem Bereich von 4 bis 9, vorzugsweise 5 bis 7. Bei der Lösungspolymerisation werden vorwiegend Polymerisatlösungen hergestellt, deren Feststoffgehalt 5 bis 50, vorzugsweise 3 bis 30 Gew.% beträgt.

Aus den bei der Polymerisation erhaltenen Reaktionsprodukten werden durch Solvolyse unter Abspaltung der Formylgruppe bei Temperaturen in dem Bereich von 20 bis 200, vorzugsweise 40 bis 180°C in Gegenwart von Säuren oder Basen Poly-(1-aminoethylene) hergestellt. Die Solvolyse wird vorzugsweise in dem Temperaturbereich von 70 bis 90°C durchgeführt. Pro Formylgruppenäquivalent im Poly-N-vinylformamid benötigt man etwa 0,05 bis 1,5 Äquivalente (unter einem Äquivalent soll hier, wie im folgenden, 1 Grammäquivalent verstanden werden, das mit der Bezeichnung 1 Val identisch ist) einer Säure, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure. Der pH-Wert bei der sauren Hydrolyse liegt in dem Bereich von 5 bis 0, vorzugsweise 3 bis 0. Er kann entweder durch Zugabe einer Carbonsäure, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, einer Sulfonsäure, wie Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure oder einer anorganischen Säure, wie Salzsäure, Schwefelsäure,

Phosphorsäure oder Bromwasserstoffsäure eingestellt werden. Die Hydrolyse verläuft wesentlich rascher als die von Polymerisaten des N-Methyl-N-Vinylformamids und kann daher unter schonenderen Bedingungen, d.h. bei niedrigeren 5 Temperaturen und ohne einen Überschuß von Säuren, durchgeführt werden.

Darüber hinaus lässt sich die Solvolyse der Formylgruppen des Poly-N-vinylformamids auch in alkalischem Medium 10 durchführen, z.B. in dem pH-Bereich von 9 bis 14. Dieser pH-Wert wird vorzugsweise durch Zugabe von Natronlauge oder Kalilauge eingestellt. Es ist jedoch auch möglich, Ammoniak, Amine und Erdalkalimetallbasen, z.B. Kalziumhydroxid zu verwenden. Für die alkalische Hydrolyse verwendet man 0,05 bis 1,5, vorzugsweise 0,4 bis 1,0 Äquivalente einer Base. 15

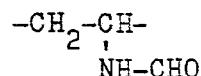
Die Abspaltung der Formylgruppe kann in verschiedenen Solventien durchgeführt werden, z.B. in Wasser, Alkoholen, 20 Ammoniak und Aminen oder Mischungen, z.B. aus Wasser und Alkoholen oder wässrigen Lösungen von Ammoniak und/oder Aminen. In einigen Fällen kann es vorteilhaft sein, die Solvolyse in einem inerten Verdünnungsmittel durchzuführen, z.B. in Dioxan, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen. In allen Fällen erhält man Poly-(1-amino- 25 ethylene). Bei der Hydrolyse, d.h. die Formylgruppe wird in Wasser von Säuren oder Basen aus dem Poly-N-vinylformamid abgespalten, erhält man als Nebenprodukt Ameisensäure bzw. Salze der Ameisensäure. Bei der Solvolyse in Alkoholen - ebenfalls in Gegenwart von Säuren oder Basen - 30 entstehen Ameisensäureester als Nebenprodukt, während man bei der Solvolyse in Ammoniak oder Aminen Formamid bzw. substituierte Formamide erhält. Für die Solvolyse eignen sich besonders die niedrig siedenden Alkohole, wie Methanol, 35 Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol und Isobutanol.

Die Nebenprodukte der Solvolyse können entweder während oder nach Abschluß der Solvolyse aus dem System entfernt werden. So ist es beispielsweise möglich bei Verwendung von Alkohol als Solvens die entstehenden Ameisensäureester 5 azeotrop aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, wobei es gegebenenfalls erforderlich sein kann, ein Schleppmittel mitzuverwenden. Auch im Fall der Hydrolyse kann das Nebenprodukt (Ameisensäure) während oder nach Abschluß der Hydrolyse aus dem System entfernt werden. Vorzugsweise werden die Polyvinylformamide mit Natronlauge oder Salzsäure 10 in dem Temperaturbereich von 70 bis 90°C in wäßriger Lösung hydrolysiert. Der K-Wert der hydrolysierten Polymerisate entspricht dem der nicht hydrolysierten Homopolymerisate des N-Vinylformamids.

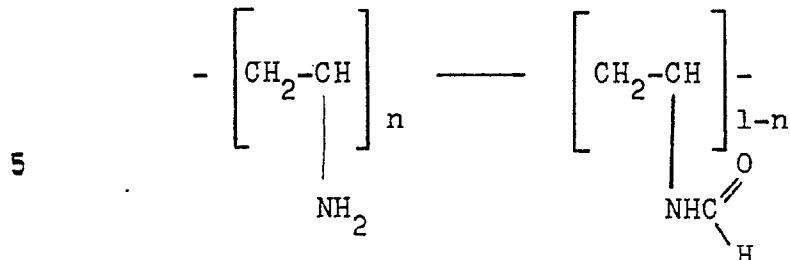
15 Die Polyvinylformamide werden dabei teilweise hydrolysiert, so daß 10 bis 90, vorzugsweise 20 bis 90 % der Formylgruppen des Polyvinylformamids abgespalten werden. Man erhält auf diese Weise Polymerisate, die 90 bis 20 10 Mol% Einheiten der Formel



25 10 bis 90 Mol% Einheiten der Formel



30 in statistischer Verteilung enthalten und beispielsweise mit Hilfe der folgenden Formel charakterisiert werden können:



wobei n eine Zahl zwischen 0,9 und 0,1, vorzugsweise 0,2 und 0,9 bedeutet.

10

Die Hydrolyse ist abhängig von den Reaktionsbedingungen. Sie kann bei Normaldruck, unter verminderter Druck, als auch bei höherem Druck durchgeführt werden. Man erhält wässrige bzw. alkoholische Lösungen, aus denen das Polymerisat nach Abtrennen der niedrigmolekularen Bestandteile isoliert werden kann. Die bei der Solvolyse erhaltenen wässrigen bzw. alkoholischen Lösungen können jedoch auch direkt als Retentionsmittel, Entwässerungshilfsmittel und Flockungsmittel bei der Papierherstellung oder als Flockungsmittel für Schlämme verwendet werden. Diese Polymerisate zeigen eine ausgezeichnete Wirkung und übertragen diejenige von bekannten Handelsprodukten, wie Polyethyleniminen oder mit Ethylenimin modifizierten Polyamidoaminen. Bei der Hydrolyse mit Basen werden Polymerisate mit freien Aminogruppen erhalten, während bei der Hydrolyse mit Säuren die entsprechenden Polymersalze entstehen, aus denen jedoch nach Zusatz von Basen, wie Natronlauge oder Kalilauge, ebenfalls Polymerisate mit freien Aminogruppen entstehen.

20

Die erfindungsgemäßen linearen, basischen Polymerisate werden zur Beschleunigung der Entwässerung des nassen Faservlieses und zur Erhöhung der Retention von Fein- und Füllstoffen an Cellulosefasern bei der Papierherstellung verwendet. Eine schnellere Entwässerung des Papierstoffs

25

5 auf der Papiermaschine gibt die Möglichkeit, die Papiermaschinengeschwindigkeit und damit die Produktion zu steigern. Außerdem ermöglichen diese Verbindungen eine bessere Blattbildung und verringern den Wassergehalt des noch feuchten Papiers, so daß für die Trocknung des Blatts weniger Energie benötigt wird als bei Einsatz herkömmlicher Entwässerungs- und Retentionsmittel.

10 Eine verbesserte Retention bei der Papierherstellung erspart Rohstoffe, ermöglicht den Einsatz billigerer Füllstoffe anstelle von teureren Faserstoffen, entlastet den Wasserkreislauf der Papierfabrik und bewirkt durch bessere und gleichmäßige Fixierung von Fein- und Füllstoffen eine bessere Bedruckbarkeit des Papiers. Eine verbesserte 15 Retention bewirkt auch, daß weniger Stoffe ins Abwasser gelangen.

20 Die bei der Solvolyse von Poly-N-vinylformamiden erhaltenen Poly-(1-aminoethylene) werden in einer Menge von 0,005 bis 0,5, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Gew.%, bezogen auf trockenen Faserstoff, dem Papierstoff vor der Blattbildung zur Papierherstellung zugesetzt. Besonders vorteilhafte Effekte erhält man dabei mit solchen basischen 25 Polymerisaten, deren K-Wert oberhalb von 80 liegt.

25 Die erfindungsgemäßen Polymerisate werden auch zur Behandlung von Schlämmen verwendet, die aus kommunalen Kläranlagen oder aus Industriekläranlagen stammen. Hierfür eignen sich vorzugsweise Polymerisate mit K-Werten von 30 mehr als 80 bis 200. Bei den Schlämmen handelt es sich um diejenigen Stoffe, die sich bei der Klärung des Abwassers am Boden der Behandlungsvorrichtungen abgesetzt haben. Der Feststoffgehalt der Schlämme liegt etwa zwischen 2 und 8 Gew.%. Durch Zugabe der erfindungsgemäß zu verwendenden 35 Polymerisate zu den Schlämmen, insbesondere zu Schlämmen

aus kommunalen Kläranlagen, ist es möglich, einen gut filtrierbaren bzw. zentrifugierbaren Rückstand mit einem hohen Feststoffgehalt, bis zu etwa 30 Gew.%, zu gewinnen. Die Flockungsmittel werden in einer Menge von 100 bis 5 350 g/cm³ Schlamm angewendet. Es ist erforderlich, das eingesetzte Flockungsmittel im Schlamm gut zu verteilen. Dies geschieht beispielsweise in einer Mischtrommel. Die Flockungswirkung tritt praktisch sofort nach Zugabe der Flockungsmittel ein. Man kann eine Teilchenvergrößerung 10 der zu flockenden Feststoffe beobachten. Das Wasser wird mit Hilfe üblicher Vorrichtungen, wie Siebbandpressen oder Zentrifugen vom Rückstand getrennt. Der Rückstand kann dann auf einer Deponie gelagert oder auch verbrannt werden.

15 Der K-Wert der Polymerisate wurde nach H. Fikentscher, Cellulosechemie 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in 0,5%iger wässriger Kochsalzlösung bei einer Temperatur von 25°C gemessen; dabei bedeutet $K = k \cdot 10^3$.

20 1. Herstellung der Polymerisate

Beispiel 1.1

25 In einem Kolben, der mit einem Rührer, Thermometer und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgerüstet war, löste man 80 g (1125 mM) Vinylformamid in 385 g Wasser. Dazu füllte man 1,3 g (4,8 mM) 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid, entfernte den Sauerstoff durch Einleiten von Stickstoff und erwärmte das Reaktionsgemisch innerhalb einer halben Stunde auf eine 30 Temperatur von 60°C. Diese Temperatur wurde 5 Stunden lang aufrechterhalten. Danach betrug der Umsatz 99,3 %.

SASF Aktiengesellschaft

- 10 -

O.Z. 0050/35283/
35868

Die so erhaltene viskose Polymerisatlösung (K-Wert 81) wurde dann mit 450 g 10%iger Natronlauge (1125 mM) versetzt und 5 Stunden auf eine Temperatur von 80°C erhitzt. Man erhielt dabei ein Polymerisat, bei dem sämtliche Formylgruppen abgespalten waren (Hydrolysegrad = 90 %). Insgesamt erhielt man 916 g einer wässrigen Polymerlösung, deren Viskosität 140 mPas (Brookfield, 25°C) betrug.

Beispiel 1.2

In der im Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden 80 g N-Vinylformamid in 385 g Wasser gelöst und durch Zugabe von 0,65 g 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid innerhalb von 5 Stunden bei einer Temperatur von 55°C bis zu einem Umsatz von 98,1 % polymerisiert. Das dabei erhaltene Polymerisat (K-Wert 95) wurde mit 23 g 36%iger Salzsäure (227 mM) 3 Stunden auf 80°C erhitzt. Man erhielt 489 g einer Polymerlösung, aus deren Polymerisat die Formylgruppen zu 20 % abgespalten waren. Die Viskosität der Lösung betrug 16000 mPas (Brookfield, 25°C).

Beispiel 1.3

In der in Beispiel 1 angegebenen Apparatur wurden 80 g N-Vinylformamid in 385 g Wasser gelöst, mit 0,65 g der im Beispiel 1 angegebenen Azoverbindung als Polymerisationsinitiator versetzt und innerhalb von 1 Stunde auf eine Temperatur von 55°C aufgeheizt. Die Polymerisation wurde innerhalb von 5 Stunden bei 55°C durchgeführt. Zur Vollständigung des Umsatzes erhitzte man die Reaktionsmischung im Anschluß an die Polymerisation noch eine halbe Stunde auf eine Temperatur von 60°C. Danach betrug der Umsatz 100 %. Das so erhaltene Polymerisat (K-Wert 120) wurde dann mit 68,5 g 36%iger Salzsäure (676 mM) 2 Stunden bei 90°C hydrolysiert. Man erhielt 534,5 g einer wässrigen

1 Polymerlösung, deren Viskosität 10500 mPas (Brookfield, 25°C) betrug. 60 % der Formylgruppen des zur Hydrolyse eingesetzten Polymerisates waren abgespalten.

5 Beispiel 1.4

In einem Kolben, der mit einem Rührer, Thermometer und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgerüstet war, löste man 1410,8 g N-Vinylformamid in 7888,4 g Wasser. Dazu gab man dann 8,07 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-hydrochlorid, entfernte den Sauerstoff durch Einleiten von Stickstoff und erwärmte das Reaktionsgemisch innerhalb von 1,4 Stunden auf eine Temperatur von 50°C. Diese Temperatur wurde 7 Stunden lang aufrecht erhalten. 15 Danach betrug der Umsatz 99,6 %.

Die so erhaltene viskose Polymerisat-Lösung (K-Wert des Homopolymerisats betrug 120) wurde dann mit 1715,4 g konzentrierter Salzsäure 4 Stunden auf eine Temperatur von 90°C erhitzt. Man erhielt ein Polymerisat, das 10 Mol% 20 N-Vinylformamid- und 90 Mol% N-Vinylamin-Einheiten einpolymerisiert enthielt (90 % der Formamidgruppen des Polymerisates waren hydrolysiert, K-Wert betrug 120).

25 Beispiel 1.5

In der im Beispiel 1.4 beschriebenen Apparatur wurden 1410,8 g N-Vinylformamid in 7888,4 ml Wasser bei einer Temperatur von 50°C unter Verwendung von 2,2'-Azobis-30 -(2-amidinopropan)-hydrochlorid als Polymerisationsinitiator polymerisiert. Die Polymerisation war nach 7 Stunden beendet, der Umsatz betrug 99,6 %.

1 Zu der viskosen Polymerlösung (K-Wert des Polymerisates
betrug 120) gab man 1143,6 g konzentrierter Salzsäure und
erhitzte das Reaktionsgemisch 4 Stunden auf eine Tempera-
tur von 90°C. Man erhielt ein Polymerisat, das 40 Mol%
5 N-Vinylformamid-Einheiten und 60 Mol% Aminoethylen-Ein-
heiten einpolymerisiert enthielt (60 % der N-Formylgruppen
waren hydrolysiert, K-Wert 120).

Beispiel 1.6 (Vergleich)

10

Als Flockungsmittel gemäß Stand der Technik wurde Poly-
dimethyl-aminoethyl-methacrylat-hydrochlorid eines
K-Wertes von 160 verwendet.

15 2a. Verwendung der Polymerisate als Retentionsmittel,
Entwässerungshilfsmittel und Flockungsmittel

Folgende Polymerisate wurden verwendet:

20 Polymer I:

Handelsübliches hochmolekulares Polyethylenimin

Polymer II:

25 Polyamidoamin aus Adipinsäure und Diethylentriamin, das
mit Ethylenimin gepfropft und mit Polyethylenglykoldi-
chlorhydrinether mit 9 Ethylenoxideinheiten vernetzt wurde,
vgl. Beispiel 3 der DE-PS 2 434 816.

Polymer III:

30 Polymerisat gemäß Beispiel 1.3

Polymer IV:

Polymerisat gemäß Beispiel 1.2

35

BASF Aktiengesellschaft

- 13 -

O. Z. 0050/35283/
35868

"Polymer V:

Polymerisat gemäß Beispiel 1.1

Polymer VI:

5 Polymerisat gemäß Beispiel 1.3, wobei jedoch nur bis zu einem K-Wert von 102 polymerisiert wurde und durch Verseifung mit Salzsäure 82 % der Formylgruppen abhydrolysiert wurden.

10 Polymer VII:

Polymerisat aus N-Methyl-N-Vinylformamid, das einen K-Wert von 106 hatte und mit Salzsäure zu 75 % verseift war (hergestellt gemäß Beispiel 2 der DE-OS 16 92 854).

15 Beispiel 2.1

Zu 1 l eines holz- und kaolinhaltigen Zeitungspapierstoffs der Stoffdichte 2 g/l mit einem pH-Wert von 7,8 gab man verschiedene Mengen der zu prüfenden Polymeren 20 und bestimmte mit Hilfe des Schopper-Riegler-Gerätes den Mahlgrad SR sowie die Entwässerungszeit, d.h. die Zeit, in der 700 ml Siebwasser aus dem Gerät liefen. In der Tabelle 1 sind die verwendeten Polymerisate sowie die damit erzielten Ergebnisse angegeben.

25

30

35

Tabelle 1

		Mahlgrad (SR) und Entwässerungszeit (s) bei					
		0,02%	0,06%	0,1%	0,02%	0,06%	0,1%
5		Polymerzusatz					
	kein Zusatz	64			99,2		
	Polymer I (Vergleich)	57	45	40	75,2	47,4	39,4
10		Polymer II (Vergleich)	54	40	36	67,2	39,6
	Polymer III (gemäß Erfindung)	46	33	30	51,0	28,8	24,8

Beispiel 2.2

15 Zur Prüfung der entwässerungsbeschleunigenden Wirkung des Polymeren V wurde wie in Beispiel 1 verfahren. Als Vergleich mit dem Stand der Technik diente das Polymere II. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

20

Tabelle 2

		Mahlgrad (SR) und Entwässerungszeit (s) bei			
		0,06%	0,1%	0,06%	0,1%
25		Polymerzusatz			
	kein Zusatz	66		107,5	
	Polymer II (Vergleich)	50	41	56,8	41,4
	Polymer V	47	38	51,0	36,3

30

35

Beispiel 2.3

Zu 1 l eines Papierstoffs aus 80 % gebleichtem Sulfitzellstoff und 20 % Kaolin, der 0,5 % Alaun enthielt und einen 5 pH-Wert von 6 hatte, gab man verschiedene Mengen der in Tabelle 3 angegebenen Polymeren und stellte dann mit Hilfe eines Rapid-Köthen-Blattbildners Papierblätter her. Das Flächengewicht und der Füllstoffgehalt der Papierblätter, der durch Veraschung bestimmt wurde, sind Kriterien für die 10 Wirksamkeit des Polymeren. Je höher das Flächengewicht und der Füllstoffgehalt der Papierblätter ist, desto besser ist die Wirksamkeit des Retentionsmittels einzuschätzen.

Tabelle 3

15

	Flächengewicht (g/cm ²) und Aschegehalt (%) bei		
	0,02%	0,04%	0,06%
	0,02%	0,04%	0,06%

Polymerzusatz

20

kein Zusatz	58,0		4,2			
Polymer I (Vergleich)	61,3	62,1	62,6	7,7	9,1	9,7
Polymer II (Vergleich)	62,3	64,1	64,5	9,6	11,7	12,0
Polymer III	67,6	69,9	70,8	12,0	14,7	14,7

25

Beispiel 2.4

Die Füllstoffretention wurde an einem Papierstoff bestimmt, der aus 80 % gebleichtem Sulfitzellstoff und 30 20 % Kaolin bestand und 1,5 % Alaun enthielt. Der pH-Wert des Papierstoffs betrug 4,8. Die Füllstoffretention wurde gemäß den Angaben in Beispiel 3 bestimmt. Die Wirk-

35

BASF Aktiengesellschaft

- 16 -

O.Z. 0050/35283/

35868

Samkeit des Polymer IV wurde mit den bekannten Retentionsmitteln I und II verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

5 Tabelle 4

		Aschegehalt bei		
		0,02 %	0,04 %	0,06 %
		Polymerzusatz		
10	kein Zusatz		3,7	
	Polymer I (Vergleich)	5,8	6,3	7,0
	Polymer II (Vergleich)	8,8	9,5	9,9
	Polymer IV	10,9	11,9	12,6

15 Beispiel 2.5

Um die Flockungswirkung und die Abwasserkklärung der erfundungsgemäßen Polymeren zu bestimmen, wurde ein feinstoffreicher Papierstoff, der pro Liter 1 g Sulfitzellstoff und 0,25 g Kaolin enthielt, mit unterschiedlichen Mengen der in Tabelle 5 angegebenen Polymeren versetzt. Nach dem Umrühren und Absetzen der Suspension wurde jeweils die Durchsichtigkeit des überstehenden Klarwassers photometrisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

		Durchsichtigkeit (%) bei	
		0,02 %	0,04 %
		Polymerzugabe	
30	kein Zusatz		19,0
	Polymer I (Vergleich)	42,0	60,8
	Polymer II (Vergleich)	41,9	52,1
35	Polymer III	57,5	77,8

Beispiel 2.6

Zu 1 l eines holz- und kaolinhaltigen Zeitungspapierstoffs der Stoffdichte 2 g/l mit einem pH-Wert von 7,8 gab man 5 verschiedene Mengen der zu prüfenden Polymeren und bestimmt mit Hilfe des Schopper-Riegler-Gerätes den Mahlgrad SR sowie die Entwässerungszeit, d.h. die Zeit, in der 700 ml Siebwasser aus dem Gerät liefen. In der Tabelle 6 sind die verwendeten Polymerisate sowie die damit erzielten Ergebnisse angegeben.

Tabelle 6

15	Mahlgrad (SR) und Entwässerungszeit (s) bei						
	0,02%	0,06%	0,1%	0,02%	0,06%	0,1%	Polymerzusatz
	kein Zusatz	62		99,3			
		61		101,0			
20	Polymer II (Vergleich)	51	38	34	68,0	40,1	34,0
		51	39	34	68,2	40,2	34,0
	Polymer VII (Vergleich)	50	50	50	66,8	64,6	66,0
		50	49	50	66,5	63,8	67,0
	Polymer VI	49	34	31	61,4	33,4	29,3
		49	33	31	62,0	32,3	29,5

25

Die Wirksamkeit des erfindungsgemäß zu verwendenden Polymer VI ist gegenüber dem nächstliegenden Stand der Technik (Polymer VII) in nicht vorhersehbarer Weise verbessert.

30

35

Beispiel 2.7

Die Füllstoffretention wurde an einem Papierstoff bestimmt, der aus 80 % gebleichtem Sulfitzellstoff und 20 % Kaolin bestand und 0,5 % Alaun enthielt. Der pH-Wert des Papierstoffs betrug 6,0. Zu 1 l dieses Stoffs gab man verschiedene Mengen der in Tabelle 7 angegebenen Polymeren und stellte dann mit Hilfe eines Rapid-Köthen-Blattbildners Papierblätter her. Der Füllstoffgehalt der Papierblätter, der durch Veraschung bestimmt wurde, ist ein Kriterium für die Wirksamkeit des Polymeren als Retentionsmittel.

Tabelle 7

15

	kein Zusatz	Aschegehalt bei		
		0,02 %	0,04 %	0,06 %
		Polymerzusatz		
20	Polymer II (Vergleich)	9,3	10,6	11,5
	Polymer VII (Vergleich)	10,0	9,8	9,9
	Polymer VI	9,6	12,1	13,1

2b. Verwendung der Polymerisate als Flockungsmittel
25 für Schlämme

Aus den Polymeren gemäß Beispielen 1.4, 1.5 und 1.6 wurden 0,1%ige wässrige Lösungen hergestellt und als Flockungsmittel für Klärschlamm getestet. Folgende Prüfmethoden 30 wurden angewandt:

35

a) Bestimmung der Flockungszahl und der Filtrationsgeschwindigkeit

5 500 ml eines Abwasserschlammes wurden in einem 1 l-Meßzylinder mit bestimmten Mengen einer 0,1%igen wässrigen Flockungsmittel-Lösung versetzt. Die Flockung trat während der Durchmischung ein. Der Inhalt des Meßzylinders wird dann in einen Büchner-Trichter entleert und filtriert. Anhand des 10 Filters wird die Flockung visuell beurteilt. Dabei bedeutete:

15	kaum sichtbare Flockung	= Flockungszahl 1
	geringe Flockung	= Flockungszahl 2
	mittlere Flockung	= Flockungszahl 3
	gute Flockung für die Praxis	
20	meistens ausreichend	= Flockungszahl 4
	sehr gute, optimale Flockung	= Flockungszahl 5

20 Gleichzeitig wurde die Filtratmenge nach 30, 60, 90 und 120 sek. gemessen.

b) Flockungswirksamkeit

25 Bei diesem Test wurde ebenfalls - in einem 1 l-Meßzylinder die Flockungsmittelmenge ermittelt, die zu einem Schlamm gegeben werden muß, um eine optimale Flockung (Flockungszahl = 5) zu erzielen.

30

Beispiel 3

35 An einem Faulschlamm aus einer kommunalen Kläranlage wurde die Flockungswirksamkeit für die Polymeren gemäß den Beispielen 1.4 und 1.5 im Vergleich zum Polymer gemäß

Beispiel 1.6 nach der oben unter b) angegebenen Methode bestimmt. Für das Polymer gemäß Beispiel 1.4 betrug die Menge für eine optimale Flockung 200 mg/l Schlamm, für das Polymer gemäß Beispiel 1.5 150 mg/l, während bei Einsatz 5 des Polymeren gemäß Beispiel 1.6 250 mg/l Schlamm verwendet werden mußten.

Die Polymeren gemäß den Beispielen 1.4 und 1.5 sind bedeutend wirksamer als das Polymer gemäß Stand der Technik.

10

Beispiel 4

An einem Faulschlamm aus einer kommunalen Kläranlage wurde die Flockungszahl und die Filtrationsgeschwindigkeit für 15 die Polymeren gemäß den Beispielen 1.4 und 1.5 im Vergleich zum Polymer gemäß Beispiel 1.6 nach der unter a) angegebenen Methode bestimmt:

20	Polymer gemäß Beispiel	Zugabemenge mg/l Schlamm	Flockungs- zahl	Filtratmenge in ml nach			
				30	60	90	120 sek.
	1.4	100	3-4				
	1.4	150	4-5				
	1.4	200	5	310	360	370	375
25	1.5	50	3-4				
	1.5	100	4				
	1.5	150	5	325	370	380	390
30	Vergleich						
	1.6	150	3				
	1.6	200	4				
	1.6	250	5	230	325	350	370

35

Patentansprüche

1. Lineare, basische Polymerivate, gekennzeichnet durch
einen Gehalt an

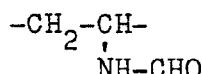
5

90 bis 10 Mol% Einheiten der Formel



10

10 bis 90 Mol% Einheiten der Formel



15

und einem K-Wert nach Fikentscher von 10 bis 200
(gemessen in 0,5%iger wäßriger Kochsalzlösung bei
25°C).

20

2. Verfahren zur Herstellung der linearen, basischen
Polymerivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Verbindung der Formel $\text{CH}_2=\text{CH-NH-CHO}$
(N-Vinylformamid) in Gegenwart von radikalischen
Polymerisationsinitiatoren zu Polyvinylformamiden
polymerisiert und die so erhaltenen Polymerivate bei
Temperaturen von 20 bis 200°C in Gegenwart von Säuren
oder Basen unter Abspaltung von 10 bis 90 % der
Formylgruppen aus dem Homopolymerisat des N-Vinyl-
formamids solvolysiert.

25

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
daß man Vinylformamid in wäßriger Lösung unter Ver-
wendung von Polymerisationsinitiatoren auf Basis

30

wasserlöslicher Azoverbindungen polymerisiert und die so hergestellten Polymerivate in einem Alkohol oder Wasser solvolysiert.

5 4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß pro Formylgruppenäquivalent des bei der Polymerisation erhaltenen Polyvinylformamids 0,05 bis 1,5 Äquivalente einer Mineralsäure oder einer Base verwendet werden.

10 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß pro Formylgruppenäquivalent des bei der Polymerisation erhaltenen Polyvinylformamids 0,4 bis 1 Äquivalent einer Mineralsäure verwendet wird.

15 6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß pro Formylgruppenäquivalent der Polyvinylformamide 0,4 bis 1 Äquivalent einer Base verwendet wird.

20 7. Verwendung der linearen, basischen Polymerivate nach Anspruch 1 als Retentionsmittel, Entwässerungshilfsmittel und Flockungsmittel bei der Herstellung von Papier.

25 8. Verwendung der linearen, basischen Polymerivate nach Anspruch 1 als Flockungsmittel für Schlämme.

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0071050

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 6043

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. *)
Y	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 84, Nr. 2, 12. Januar 1976, Seite 25, Nr. 5731h, Columbus Ohio (USA); NAGATA, MINORU et al.: "Polymerization of N-methyl-N-vinylformamide and preparation of partially quaternized poly(vinylamine) from the polymer". & NIPPON KAGAKU KAISHI 1975, (10), 1819-22. *Zusammenfassung*	1,7	C 08 F 8/00 D 21 C 9/18 C 08 F 1/56
Y	--- DE-A-1 817 309 (HOECHST) *Seite 2, Absatz 3 - Seite 12*	1-8	
Y	--- FR-A-2 076 966 (W.R.GRACE) *Seite 1, Zeile 28 - Seite 3, Zeile 38*	1,7	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. *)
	-----		C 08 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	26-10-1982	SCHRIJVERS H.J.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
A : technologischer Hintergrund	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		